

高強度高靱性 Stishovite へのイオン照射効果の研究

Energetic ion irradiation effect on the stishovite with high strength and toughness

松下 正史¹⁾ 和田 秀樹¹⁾ 齋藤 勇一²⁾ 西山 宣正³⁾

Masafumi MATSUSHITA

Hideki WADA

Yuichi SAITO

Norimasa NISHIYAMA

¹⁾愛媛大学 ²⁾原子力機構 ³⁾ドイツ電子シンクロトロン研究所

(概要)

スティショバイトはシリカの高圧相であり、高圧合成によって常圧にとりだすことが可能である。また、本物質は高圧合成条件によって結晶サイズが制御可能であり、ナノサイズの粒径をもつスティショバイトを破壊した際に破面上にアモルファス化が観察される。一方、粒径の大きなスティショバイトでは、アモルファス化は発生しない。照射場下においてシリカで見られるアモルファイゼーションのようにスティショバイトに照射誘起のアモルファイゼーションが起これば、現象ならびに応用の両面で興味深い。本実験では、結晶サイズの異なるスティショバイト 3 種に対し、Au の照射を行い結晶構造の変化を XRD によって観察した。XRD では照射表面に変化は観測されなかった。今後より詳細な評価を実施していく予定である。

キーワード：スティショバイト、イオン照射、結晶構造

1. 目的

通常場では SiO₂ (シリカ) は SiO₄ 四面体の 4 個の酸素イオンが別々の四面体に共有され、立体網状に連結している。シリカを高温高圧にさらすと構造相転移が発生し、SiO₆ 八面体中の 6 つの酸素を互いに共有しあう正方晶の構造が形成される。

スティショバイトと呼ばれる本物質は隕石の衝突痕から発見された。後に 1961 年、ソ連 (現ロシア) の Stishov らにより高圧合成によって人工的に形成可能であることが明らかになった。高圧合成によって人工的に形成されるようになって以降、スティショバイトは構造やシリカの二倍の高密度が注目され、多く興味を集めてきた。

本研究者は、スティショバイトの高圧合成条件をコントロールすることによって結晶粒径を制御することを可能とした。ナノサイズの結晶粒をもつスティショバイトは結晶粒の大きなスティショバイトに比べ、強だけでなく靱性も高い [1]。

一般に硬いものは脆い、すなわち靱性が低い。この常識をスティショバイトは覆した。高靱性メカニズムについては、クラックの進展に必要なエネルギーによって、6 配位のスティショバイトから 4 配位のシリカガラスへの相転移が発生し、その体積膨張によってクラックの進展が妨げられるものと理解された。しかし、この高靱性発現機構のもととなるアモルファイゼーションは大きな結晶粒では発生しない [2]。

これまでに、スティショバイトに関するイオン照射効果に関する報告はない。シリカで見られるアモルファイゼーションのようにスティショバイトにイオントラックが形成され、照射誘起のアモルファイゼーションが起これば、相転移現象ならびに、スティショバイトのナノ加工の両面で興味深い。

そこで、本研究はスティショバイトに対するイオンの効果を見ることを目的とし、結晶サイズのことなる (高圧合成条件の異なる) 三種のスティショバイトに対し、Au イオンの照射を行った。

2. 方法

スティショバイトを 12 GPa 下で 1300、1700、1900°C の 3 通りの条件で高圧合成によって作製した。1300°C で合成されたものはナノ組織を有し、残りの二つの温度のスティショバイトは大きく安定な結晶粒をもつ。

バルクスティショバイト (直径 2mm、厚み 1mm) に対し、TIARA にて 21 MeV Au⁶⁺イオンを 5×10¹⁴ cm⁻² 照射したのち、照射表面の XRD を測定した。

3. 結果及び考察

照射中、青い発光が途切れることなく観測された。図1に TRIM 計算で想定されるイオンの侵入深さ、並びにエネルギー付与を示す。計算からは、4 μm まで潜ったと推定される。そこで、表面をXRDで測定したところ、図2に示すように照射の前後で有意な差は見られず、スティショバイト構造は安定であったと考えられる。

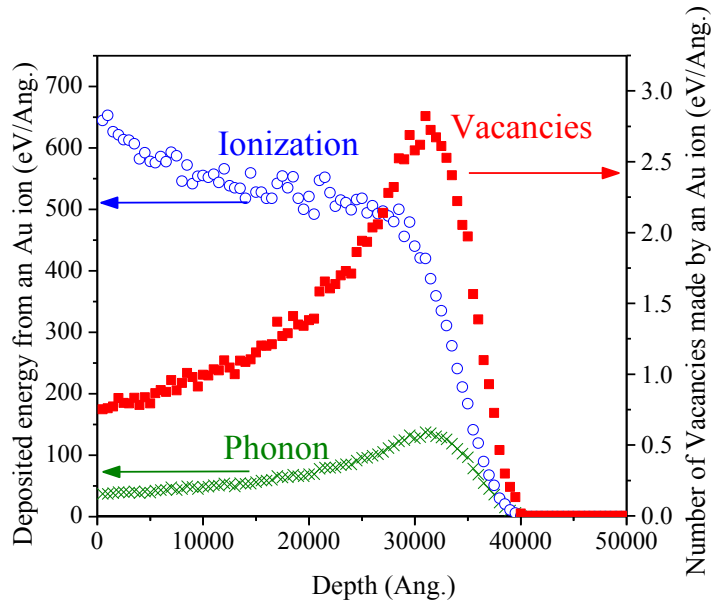


図1 エネルギー移行、空孔発生の深さ依存性

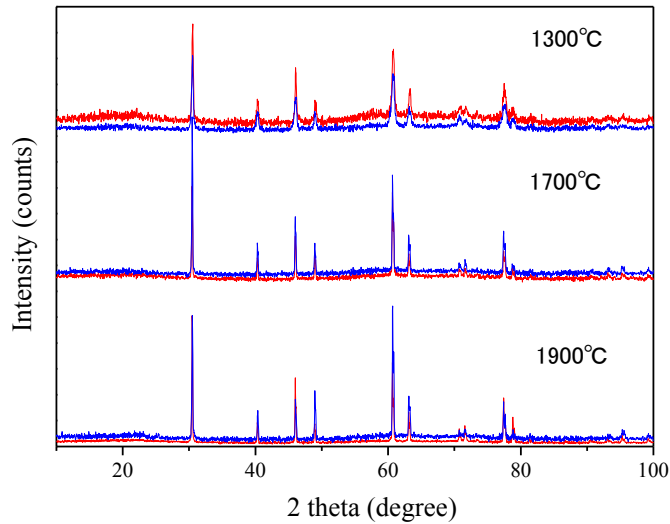
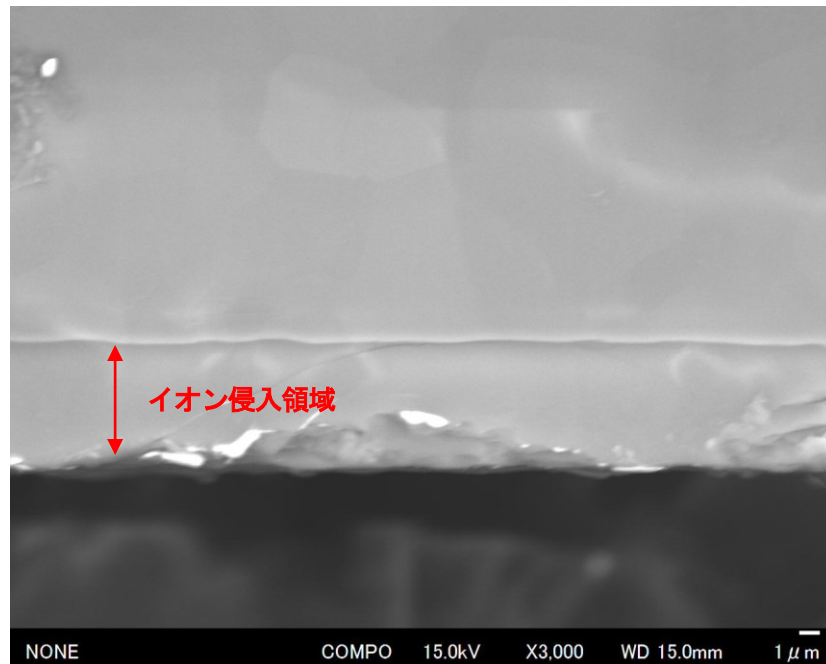


図2. 照射前後のスティショバイトの XRD pattern.
 図中の温度は 12 GPa での合成温度を示す。

図3に断面反射電子像を示す。断面はダイヤモンドペーストでのバフ研磨の後に、cross sectional polisher (JEOL) を持ちいて Ar イオン研磨を施したものである。

表面から 4 μm 程度の深さの領域に、明確な境界が観察される。図1の結果と合わせて考えると、イオン

侵入領域とそれ以外を隔てる境界であると考えられる。境界の前後で明確なコントラストの変化はないことから、コーサイトやクォーツ、クォーツガラスなど低密度状態への相転移が起こったとは考えづらい。一般に、このような μm 領域の構造解析には、電子顕微鏡を利用する手法が有力であるが、ステイショバイトは電子線に弱く構造変態を起こしてしまい評価にあいまいさが混じる。そこで、ステイショバイトの構造解析に実績のあるEXAFを用いた手法での解析に取り組むことを計画している。表面敏感なSi, Oを対象としたEXAFSが可能な施設としてSPring-8のBL27SUがある。現在、担当者と協議中とであり、beamタイムが決まり次第、実施を行う。



4. 引用(参照)文献等

[1] Norimasa Nishiyama, Satoshi Seike, Teruo Hamaguchi, Tetsuo Irifune, Masafumi Matsushita, Manabu Takahashi, Hiroaki Ohfuji, Yoshio Kono: Synthesis of nanocrystalline bulk SiO₂ stishovite with very high toughness, *Scripta Materialia* Vol.67 (2012) 955-958.

[2] Norimasa Nishiyama, Fumihiro Wakai, Hiroaki Ohfuji, Yusuke Tamenori, Hidenobu Murata, Takashi Taniguchi, Masafumi Matsushita, Manabu Takahashi, Eleonora Kulik, Kimiko Yoshida, Kouhei Wada, Jozef Bednarcik, Tetsuo Irifune: Fracture-induced amorphization of polycrystalline SiO₂ stishovite: a potential platform for toughening in ceramics, *Scientific Reports* 4, Article number: 6558 doi:10.1038/srep06558.